

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06, 7/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/12586</b> (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01436</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/11482 29 septembre 1995 (29.09.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Séveste, F-75018 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: TOPICAL COMPOSITION CONTAINING A SILICONE POLYMER WITH A POLYSILOXANE BACKBONE HAVING NON-SILICONE GRAFTS AND A FATTY-CHAIN AMPHIPHILIC POLYMER</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION TOPIQUE CONTENANT UN POLYMERE SILICONE A SQUELETTE POLYSILOXANE A GREFFONS NON-SILICONES ET UN POLYMERE AMPHIPHILE A CHAÎNE GRASSE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly human hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane backbone grafted by non-silicone organic monomers and at least one amphiphilic polymer comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic unit. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile. Les compositions selon l'invention sont en particulier utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITION TOPIQUE CONTENANT UN POLYMERE SILICONE A SQUELETTE  
POLYSILOXANE A GREFFONS NON-SILICONES ET UN POLYMERE  
AMPHIPHILE A CHAINE GRASSE**

5 La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

10

Les polymères du type polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés sont connus dans l'art antérieur pour leurs propriétés coiffantes. Ils sont particulièrement intéressants en cosmétique capillaire du fait qu'ils apportent de la tenue aux cheveux. Leurs propriétés cosmétiques après  
15 application sur les cheveux sont néanmoins insuffisantes. On constate que les cheveux présentent après application de ces polymères, un toucher rêche et crissant résultant d'une répartition discontinue du polymère le long des fibres des cheveux.

La demanderesse a constaté que certains agents épaississants classiques, tels que,  
20 par exemple les homopolymères poly(acide acrylique) réticulés, utilisés dans des compositions capillaires contenant ces polymères particuliers, avaient tendance à diminuer la viscosité de la composition et ne permettaient pas d'améliorer sensiblement la répartition de la composition le long des fibres de cheveux mouillés ou séchés ni d'améliorer sensiblement les propriétés de douceur au toucher ou de  
25 démêlage, après application.

La demanderesse a trouvé de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, comme agent épaississant dans des compositions capillaires contenant un polymère  
30 à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, permettait non seulement d'augmenter de façon accrue la viscosité du milieu de ces compositions mais aussi d'améliorer, à l'application, le dépôt du polymère siliconé greffé le long des fibres kératiniques et d'améliorer leurs propriétés cosmétiques notamment au niveau du toucher ainsi qu'au niveau du démêlage, tout en conservant  
35 les propriétés coiffantes du polymère siliconé greffé.

## 2

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un polymère amphiphile  
5 comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

Dans ce qui suit, on entend désigner par polymère siliconé, en conformité avec l'acceptation générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par  
10 polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les  
15 radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et  
20 en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium  
25 quaternaires, des groupements amphotères ou bétainiques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

30 Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés qui doivent être utilisés sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ( $\equiv \text{Si-O-}$ )<sub>n</sub>) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

Ces polymères siliconés peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même  
5 correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\equiv\text{Si-H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ , ou encore la  
10 réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-\text{SH}$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0582152, WO93/23009 et WO 95/03776 dont les  
15 enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation  
20 radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en  
25 formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

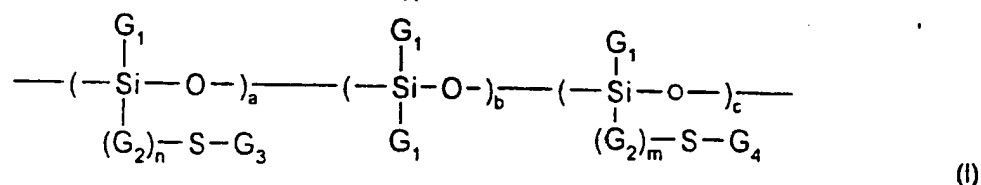
Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement  
30 neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le  
35 groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide

4

carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacale,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyl, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

Une famille de polymères siliconés greffés particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G<sub>1</sub> désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G<sub>2</sub> représentent un radical divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, de préférence un radical propylène ;

5

- G<sub>3</sub> représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;

- 5 - G<sub>4</sub> représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un  
10 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un  
15 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de  
20 10 000 à 100 000 environ.

Le polymère siliconé greffé est utilisé de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

25

Les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, utilisés selon l'invention sont choisis de préférence dans le groupe constitué par :

- 30 (1) les holosides modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

6

- les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryl ou leurs mélanges où les groupes alkyls sont en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ;
- 5 - les alkylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques telles que les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS et POLYSURF 67 (alkyle en C<sub>16</sub>) vendus par la société AQUALON ;
- 10 - les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées (cationiques) telles que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) vendus par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM , CRODACEL QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) vendus par la société CRODA ;
- 15 - les nonoxynylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques tels que le produit AMERCELL HM-1500 vendu par la société AMERCHOL ;
- les alkylcelluloses non-ioniques telles que le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL ;
- 20 - les polyalcools(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) saccharides tels que le produit EMULSAN (mélange D-galactosamine/acide aminouronique) et le produit BIOSAN LPS-50 vendus par la société PETROFERM ;
- 25 - les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et le produit RE 205-146 (modifié par une chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par RHONE-POULENC ;
- 30 (2) les copolymères d'anhydride maléique ou de l'un de ses dérivés et de monomères comportant au moins une chaîne grasse:

on peut citer à titre d'exemple :

- 35 - les copolymères N-octadécylvinyléther/anhydride maléique comme le produit GANTREZ AN-8194 vendu par la société ISP ;



- les terpolymères acétate de vinyle/monomaleate d'isobutyle/néodécanoate de vinyle tels que les produits ACV-4033 et 9649-147 vendus par ISP, le produit MEYPRO-FIX 509 vendu par MEYHALL et les produits DENSODRIN BA et LIPODERM LIQUOR FP vendus par BASF;
- (3) les polyuréthanes et leurs dérivés comportant des groupements contenant au moins une chaîne grasse tels que par exemple les produits commerciaux suivants : RHEOLATE 205, 208 et 210 vendus par la société RHEOX ;  
BERMODOL PUR 2130 vendu par la société BEROL NOBEL ; ACRY SOL SCT-275, ACRY SOL RM-870 et ACRY SOL 44, DW-1206 B, DW-1206 F, DW-1206 G et DW-1206 J vendus par la société ROHM & HAAS ; DAPRAL T 212 vendu par la société AKZO
- (4) les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;
- on peut citer à titre d'exemple :
- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/stéarate d'allyle ;
- (5) les copolymères de N-vinylpyrrolidone et de monomères comportant au moins une chaîne grasse tels que des oléfines substituées par un radical alkyle comportant une longue chaîne hydrocarbonée comme par exemple les produits ANTARON V216 et ANTARON V220 vendus par la société ISP ;
- (6) les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ; ces monomères sont choisis parmi les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile ou bien leurs mélanges ;
- on peut citer à titre d'exemples :
- les copolymères réticulés d'acide acrylique/acrylate d'alkyle en  $C_{10}$ - $C_{30}$  tels que les produits PEMULEN TR 1, PEMULEN TR 2, CARBOPOL 1382, CARBOPOL 1342 et CARBOPOL ETD 2020 vendus par la société GOODRICH ;

8

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle tels que le produit ACUSOL 823 vendu par la société ROHM & HAAS et le produit IMPERON R vendu par la société HOECHST ;
- 5 - les copolymères réticulés acide acrylique/isodécanoate de vinyle tel que le produit STABYLEN 30 vendu par la société 3V ;
- les terpolymères acide acrylique/vinylpyrrolidone/méthacrylate de lauryle tels que les produits ACRYLIDONE LM, ACP-1184, ACP-1194 vendus par la société ISP ;
- 10 - les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle tels que les produits COATEX SX vendus par la société COATEX ;
- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle/alkyl polyéthoxylé allyl éther tels que les produits RHEOVIS -CR, -CR<sub>3</sub>, -CR<sub>2</sub> et -CRX vendus par la société ALLIED COLLOIDS ;
- 15 - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéaryl polyéthoxylé allyl éther tels que les produits SALCARE-SC90 et -SC80 vendus par la société ALLIED COLLOIDS (stéaryl polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène noté stéareth-10) ;
- 20 - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné tel que le produit RHEO 2000 vendu par COATEX ;
- 25 - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryl polyoxyéthyléné tels que les produits ACRY SOL 22, ACRY SOL 25 et DW-1206A vendus par la société ROHM & HAAS ;
- les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 3000 vendu par COATEX ;
- 30 - les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryl polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné tels que les produits 8069-72A et 8069-72B vendus par NATIONAL STARCH ;

35

- les copolymères acide méthacrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant au moins une chaîne grasse tels que le produit 8069-146A vendu par NATIONAL STARCH ;
- 5 - les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en  $C_{15}$ /acrylate de polyéthylèneglycol (28 moles d'oxyde d'éthylène) tels que le produit DAPRAL GE 202 vendu par la société AKZO ;
- 10 - les sels d'un ester d'acide gras partiel d'un copolymère acide acrylique/diméthyléthanolamine tels que le produit DAPRAL GE 202 DMA vendu par la société AKZO ;
- 15 - les copolymères acide acrylique/acrylate/monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthane tels que le produit ADDITOL VXW 1312 vendu par HOECHST ;
- les copolymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse tels que le produit ACUSOL 102 vendu par ROHM & HAAS ;
- 20 (7) les copolymères non-ioniques de (méth)acrylate d'alkyle inférieur ( $C_1$ - $C_6$ ) et de monomères amphiphiles comportant une chaîne grasse comme par exemple les copolymères de méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle polyoxyéthyléné tel que le produit ANTIL 208 vendu par la société GOLDSCHMIDT ;
- 25 (8) les copolymères non-ioniques de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes à chaîne grasse comme par exemple les copolymères méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de méthyle.

30 Les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles selon l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

35 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement

10

acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

5 On peut citer plus particulièrement les alcools intérieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

10 Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

15 La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants sans chaîne grasse, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

20 Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

30 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

35 Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de

11

conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampoings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement non-thérapeutique des matières kératiniques telles que les cheveux humains consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

### EXEMPLES

25

#### EXEMPLE 1

Gel de coiffage

- Polymère siliconé greffé de formule (I)  
de structure polyméthyl/méthylsiloxane  
à groupements propyl thio-3 acide  
polyméthacrylique et groupements propyl thio-3  
poly(méthacrylate de méthyle)

1 g en MA

- Terpolymère acide méthacrylique/acrylate  
d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné  
(55/35/10) en dispersion aqueuse à 30%

- 12  
vendu sous le nom ACRY SOL 22 par la  
Société ROHM & HAAS 1 g en MA
- 5 - Aminométhylpropanol neutralisation à 100%  
dudit polymère siliconé et du terpolymère qsp
- Eau déminéralisée qsp 100 g

**EXEMPLE 2** Gel de coiffage

- 10 - Polymère siliconé greffé de formule (I)  
de structure polyméthyl/méthylsiloxane  
à groupements propyl thio-3 acide  
polyméthacrylique et groupements propyl thio-3
- 15 poly(méthacrylate de méthyle) 2 g en MA
- Hydroxyéthylcellulose modifiée par une chaîne  
cétyle vendue sous le nom NATROSOL PLUS  
GRADE 330 S par la société AQUALON 3 g en MA
- 20 - Aminométhylpropanol neutralisation à 100%  
dudit polymère siliconé greffé qsp
- Eau déminéralisée qsp 100 g
- 25

**ESSAIS COMPARATIFS DE VISCOSITE**

- On étudie les propriétés rhéologiques d'un agent épaississant classique du type  
homopolymère poly(acide acrylique) réticulé comme le produit SYNTHALEN K vendu
- 30 par la société 3V dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet  
épaississant et dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet épaississant  
et 1% en poids de polymère siliconé greffé tel que celui décrit dans les exemples 1 et  
2. On mesure les viscosités des solutions épaissies au moyen d'un appareil  
RHEOMAT180 équipé du système CONTRAVES TV.

13

On étudie les propriétés rhéologiques d'un polymère  $P_i$  amphiphile comportant une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile selon l'invention dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de ce polymère amphiphile épaississant et dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet épaississant et 1% en poids de polymère siliconé greffé tel que celui décrit dans les exemples 1 et 2. Dans ce qui suit l'indice  $i$  est spécifique au polymère amphiphile étudié.

Toutes les solutions sont neutralisées à pH 7,5 par de l'aminométhylpropanol.

10 Les polymères amphiphiles selon l'invention qui ont été étudiés sont les suivants :

-  $P_1$  : Terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10) en dispersion aqueuse à 30% vendu sous le nom ACRY SOL 22 par la Société ROHM & HAAS ;

15

-  $P_2$  : Terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéaryl polyéthoxylé allyl éther SALCARE-SC 90 vendu par la société ALLIED COLLOIDS (stéaryl polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène noté stéareth-10) ;

20 -  $P_3$  : Hydroxyéthylcellulose modifiée par une chaîne cétyle vendue sous le nom NATROSOL PLUS GRADE 330 S par la société AQUALON.

Les viscosités des solutions sont indiquées en centipoises dans le tableau suivant : Polymère étudié	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% d'agent épaississant seul ou le polymère siliconé greffé seul de l'exemple 1 ou 2	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% en poids d'agent épaississant et 1% en poids de polymère greffé siliconé de l'exemple 1 ou 2
Polymère siliconé greffé des exemples 1 et 2	2,5	pas d'épaississant
Homopolymère poly(acide acrylique) réticulé	7500	6500
P <sub>1</sub>	1700	6900
P <sub>2</sub>	875	1590
P <sub>3</sub>	360	700

On constate que l'homopolymère poly(acide acrylique) réticulé en association avec le polymère siliconé de coiffage de l'invention diminue la viscosité de la formulation tandis que les polymères P<sub>i</sub> amphiphiles épaississants comportant une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile selon l'invention augmentent sensiblement les viscosités des solutions contenant le polymère greffé siliconé.

#### ESSAIS COMPARATIFS SUR LES PROPRIETES COSMETIQUES

10

On effectue un test d'estimation sensorielle sur un panel de 5 personnes. On étudie comme critères cosmétiques le démêlage et la douceur au toucher après application sur des mèches de cheveux, mouillées et sensibilisées du type SA 20. On applique sur chacune de ces 5 personnes, sur des mèches préalablement lavées au shampoing, les trois solutions A, B et C suivantes à une dose de 0,5 g pour 5 g de mèche :

15

Solution A contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 ou 2



Solution B contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 ou 2 et 1% en poids de l'homopolymère poly(acide acrylique) réticulé SYNTHALEN K

- 5 Solution C contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 ou 2 et 1% en poids de polymère P<sub>1</sub> tel que décrit ci-dessus

Toutes les solutions sont neutralisées à pH 7,5 par de l'aminométhylpropanol.

- 10 Pour chaque critère cosmétique, les personnes testées attribuent une note d'appréciation de 0 à 5. Les résultats des tests sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Solutions testées	Appréciation du démêlage	Appréciation de la douceur au toucher
A	2	1,5
B	2,5	2,5
C	3,5	3,5

- 15 Les 5 personnes interrogées ont estimé que la présence du polymère amphiphile épaississant à chaîne grasse et au moins un motif hydrophile selon l'invention dans la solution C contenant le polymère siliconé greffé améliorerait la douceur des cheveux au toucher et le démêlage des cheveux par rapport à la solution A contenant le polymère siliconé greffé seul ou la solution B contenant ledit polymère siliconé greffé en association avec l'épaississant classique du type homopolymère poly(acide acrylique) réticulé.
- 20

## 16

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières  
kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement  
5 ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette  
polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins au  
moins un polymère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse et au moins  
un motif hydrophile.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère  
siliconé greffé comprend une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve  
greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses  
extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère  
siliconé greffé est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre  
d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une  
insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé  
présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant  
20 dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels  
capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères  
non-siliconés.
- 25 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomères  
organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de  
mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou  
ramifiés.
- 30 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le monomères  
organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de  
mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  
maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide  
crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs  
mélanges.

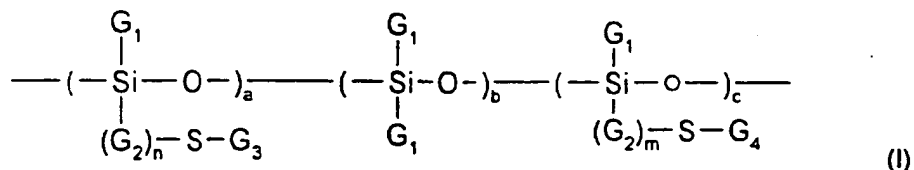
6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélanges de monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

5

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

18

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- 5 - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle( $C_1-C_{10}$ ).

10

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- 15 - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

20

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé greffé varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,1 à 15% en poids et préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

30

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles sont choisis dans le groupe constitué par :

35

(1) les holosides modifiés par des groupes comportant au moins une chaîne grasse

- (2) les copolymères d'anhydride maléique ou de l'un de ses dérivés et de monomères comportant au moins une chaîne grasse:
- 5 (3) les polyuréthanes et leurs dérivés comportant des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
- (4) les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;
- 10 (5) les copolymères de N-vinylpyrrolidone et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;
- (6) les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ; ces monomères étant choisis dans le groupe constitué par les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile ou bien leurs mélanges ;
- 15 (7) les copolymères non-ioniques de (méth)acrylate d'alkyle inférieur ( $C_1-C_6$ ) et de monomères amphiphiles comportant une chaîne grasse ;
- (8) les copolymères non-ioniques de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes à chaîne grasse.
- 25
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.
- 30
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants sans chaîne grasse, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les
- 35 filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales,

20

animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

- 5 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.
- 10 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.
- 15 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.
- 20 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.
- 25 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.
- 30 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.
- 35 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

25. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications
- 5 1 à 24 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 412 705 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 February 1991 see examples 17-21 ---	1-8, 12-25
X	WO,A,92 16179 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 October 1992 see examples ---	1-8, 12-25
X	WO,A,95 05800 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 March 1995 see examples 1-3,8,14 ---	1-8, 12-25
X	WO,A,95 06078 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 March 1995 see examples 20,25 ---	1-8, 12-25
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1997

Date of mailing of the international search report

23.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No  
PCT/FR 96/01436

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 15186 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 October 1991 see the whole document ---	1-8, 12-25
A	WO,A,95 00108 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 January 1995 see the whole document ---	1-25
A	FR,A,2 709 955 (L'OREAL) 24 March 1995 see the whole document ---	1-25
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 February 1994 cited in the application see the whole document ---	1-25
A	EP,A,0 524 612 (KAO CORPORATION) 27 January 1993 see the whole document -----	1-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/FR 96/01436

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-412705	13-02-91	US-A- 5100658	31-03-92
		AT-T- 131381	15-12-95
		AU-B- 646398	24-02-94
		AU-A- 6016190	07-02-91
		CA-A,C 2022468	08-02-91
		CN-A- 1049785	13-03-91
		DE-D- 69024129	25-01-96
		DE-T- 69024129	13-06-96
		ES-T- 2088975	01-10-96
		FI-B- 97684	31-10-96
		JP-A- 3141210	17-06-91
		NZ-A- 234794	26-01-94
		TR-A- 26065	15-12-94
WO-A-9216179	01-10-92	AU-A- 1677292	21-10-92
		BR-A- 9205788	07-06-94
		CA-A- 2104858	20-09-92
		CN-A- 1066383	25-11-92
		CZ-A- 9301945	16-03-94
		EP-A- 0576598	05-01-94
		HU-A- 66183	28-10-94
		JP-T- 6506219	14-07-94
		NO-A- 933283	18-11-93
		NZ-A- 242024	26-07-95
		SK-A- 100593	06-07-94
		TR-A- 26384	15-03-95
WO-A-9505800	02-03-95	AU-A- 7602294	21-03-95
		CA-A- 2168876	02-03-95
		EP-A- 0714285	05-06-96
		US-A- 5567428	22-10-96
WO-A-9506078	02-03-95	AU-A- 7560094	21-03-95
		AU-A- 7630994	21-03-95
		CA-A- 2169087	02-03-95
		CA-A- 2169091	02-03-95
		CZ-A- 9600528	12-06-96
		CZ-A- 9600529	12-06-96
		EP-A- 0715637	12-06-96
		EP-A- 0715638	12-06-96

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01436

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9506078		HU-A- 73653	30-09-96
		HU-A- 73651	30-09-96
		NO-A- 960681	23-04-96
		NO-A- 960682	22-04-96
		WO-A- 9506079	02-03-95
WO-A-9115186	17-10-91	US-A- 5120531	09-06-92
		AU-A- 7674291	30-10-91
		CN-A- 1056053	13-11-91
		TR-A- 26324	15-03-95
WO-A-9500108	05-01-95	AU-A- 6910194	17-01-95
		BR-A- 9406849	16-04-96
		CA-A- 2165431	19-12-94
		CN-A- 1129396	21-08-96
		EP-A- 0723433	31-07-96
FR-A-2709955	24-03-95	NONE	
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825	05-04-94
		US-A- 5362485	08-11-94
EP-A-524612	27-01-93	JP-A- 5025025	02-02-93
		DE-D- 69208762	11-04-96
		DE-T- 69208762	08-08-96
		US-A- 5472689	05-12-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/FR 96/01436

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 412 705 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 Février 1991 voir exemples 17-21 ---	1-8, 12-25
X	WO,A,92 16179 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 Octobre 1992 voir exemples ---	1-8, 12-25
X	WO,A,95 05800 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 Mars 1995 voir exemples 1-3,8,14 ---	1-8, 12-25
X	WO,A,95 06078 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 Mars 1995 voir exemples 20,25 ---	1-8, 12-25
	---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23. 01. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/FR 96/01436

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,91 15186 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 Octobre 1991 voir le document en entier ---	1-8, 12-25
A	WO,A,95 00108 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 Janvier 1995 voir le document en entier ---	1-25
A	FR,A,2 709 955 (L'OREAL) 24 Mars 1995 voir le document en entier ---	1-25
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 Février 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-25
A	EP,A,0 524 612 (KAO CORPORATION) 27 Janvier 1993 voir le document en entier -----	1-25

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dr. de Internationale No

PCT/FR 96/01436

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A-412705	13-02-91	US-A- 5100658	31-03-92
		AT-T- 131381	15-12-95
		AU-B- 646398	24-02-94
		AU-A- 6016190	07-02-91
		CA-A, C 2022468	08-02-91
		CN-A- 1049785	13-03-91
		DE-D- 69024129	25-01-96
		DE-T- 69024129	13-06-96
		ES-T- 2088975	01-10-96
		FI-B- 97684	31-10-96
		JP-A- 3141210	17-06-91
		NZ-A- 234794	26-01-94
		TR-A- 26065	15-12-94
WO-A-9216179	01-10-92	AU-A- 1677292	21-10-92
		BR-A- 9205788	07-06-94
		CA-A- 2104858	20-09-92
		CN-A- 1066383	25-11-92
		CZ-A- 9301945	16-03-94
		EP-A- 0576598	05-01-94
		HU-A- 66183	28-10-94
		JP-T- 6506219	14-07-94
		NO-A- 933283	18-11-93
		NZ-A- 242024	26-07-95
		SK-A- 100593	06-07-94
		TR-A- 26384	15-03-95
WO-A-9505800	02-03-95	AU-A- 7602294	21-03-95
		CA-A- 2168876	02-03-95
		EP-A- 0714285	05-06-96
		US-A- 5567428	22-10-96
WO-A-9506078	02-03-95	AU-A- 7560094	21-03-95
		AU-A- 7630994	21-03-95
		CA-A- 2169087	02-03-95
		CA-A- 2169091	02-03-95
		CZ-A- 9600528	12-06-96
		CZ-A- 9600529	12-06-96
		EP-A- 0715637	12-06-96
		EP-A- 0715638	12-06-96

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

De : de Internationale No

PCT/FR 96/01436

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9506078		HU-A- 73653	30-09-96
		HU-A- 73651	30-09-96
		NO-A- 960681	23-04-96
		NO-A- 960682	22-04-96
		WO-A- 9506079	02-03-95
WO-A-9115186	17-10-91	US-A- 5120531	09-06-92
		AU-A- 7674291	30-10-91
		CN-A- 1056053	13-11-91
		TR-A- 26324	15-03-95
WO-A-9500108	05-01-95	AU-A- 6910194	17-01-95
		BR-A- 9406849	16-04-96
		CA-A- 2165431	19-12-94
		CN-A- 1129396	21-08-96
		EP-A- 0723433	31-07-96
FR-A-2709955	24-03-95	AUCUN	
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825	05-04-94
		US-A- 5362485	08-11-94
EP-A-524612	27-01-93	JP-A- 5025025	02-02-93
		DE-D- 69208762	11-04-96
		DE-T- 69208762	08-08-96
		US-A- 5472689	05-12-95

